

16.11.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2004年 8月24日
Date of Application:

出願番号 特願2004-274187
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP 2004-274187]

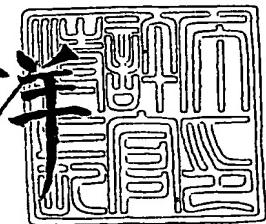
出願人 松本油脂製薬株式会社
Applicant(s):



2005年 1月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川洋



出証番号 出証特2004-3120469

【書類名】 特許願
【整理番号】 MYS04P12
【提出日】 平成16年 8月24日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B01J 13/02
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内
 【氏名】 増田 俊明
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内
 【氏名】 藤江 孝司
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内
 【氏名】 高原 一郎
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内
 【氏名】 三木 勝志
【特許出願人】
 【識別番号】 000188951
 【住所又は居所】 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号
 【氏名又は名称】 松本油脂製薬株式会社
 【代表者】 木村 直樹
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【特許出願人】
【郵便願号】 581-0075

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成される熱膨張性微小球であって、前記発泡剤がエーテル構造を有し、塩素原子および臭素原子を含まない、炭素数2～10の含弗素化合物を含み、前記熱可塑性樹脂がニトリル系单量体とカルボキシル基含有单量体とを必須成分として含む单量体混合物を重合して得られ、前記ニトリル系单量体の重量割合が前記单量体混合物に対する20～80重量%であり、前記カルボキシル基含有单量体の重量割合が80～20重量%である、熱膨張性微小球。

【請求項 2】

熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤と、前記外殻の外表面に付着した熱融着防止剤とから構成される熱膨張性微小球であって、前記発泡剤がエーテル構造を有し、塩素原子および臭素原子を含まない、炭素数2～10の含弗素化合物を含み、前記熱可塑性樹脂がニトリル系单量体とカルボキシル基含有单量体とを必須成分として含む单量体混合物を重合して得られ、前記ニトリル系单量体の重量割合が前記单量体混合物に対する20～80重量%であり、前記カルボキシル基含有单量体の重量割合が80～20重量%であり、前記熱融着防止剤が融点90℃以上の有機化合物および層状構造を有する無機化合物から選ばれた少なくとも1種である、熱膨張性微小球。

【請求項 3】

熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤と、前記外殻の外表面に付着した熱融着防止剤とから構成される熱膨張性微小球であって、前記発泡剤がエーテル構造を有し、塩素原子および臭素原子を含まない、炭素数2～10の含弗素化合物を含み、前記熱融着防止剤が融点90℃以上の有機化合物および層状構造を有する無機化合物から選ばれた少なくとも1種である、熱膨張性微小球。

【請求項 4】

熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ含弗素化合物を含み且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成される熱膨張性微小球を含む気体流体を、出口に分散ノズルを備え且つ熱風流の内側に設置された気体導入管に流し、前記分散ノズルから噴射させる工程と、前記気体流体を前記分散ノズルの下部に設置された衝突板に衝突させ、熱膨張性微小球を前記熱風気流中に分散させる工程と、分散した熱膨張性微小球を前記熱風気流中で膨張開始温度以上に加熱して膨張させる工程とを含み、前記含弗素化合物がエーテル構造を有し、塩素原子および臭素原子を含まない、炭素数2～10の含弗素化合物である、熱膨張した微小球の製造方法。

【請求項 5】

前記気体導入管および／または衝突板が過熱防止機能を備える、請求項4に記載の熱膨張した微小球の製造方法。

【請求項 6】

熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ含弗素化合物を含み且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成される熱膨張性微小球を含む気体流体を、熱風流の外部に設置された少なくとも1つの分散ノズルから噴射させ、熱膨張性微小球を前記熱風流中に分散させる工程と、分散した熱膨張性微小球を前記熱風流中で膨張開始温度以上に加熱して膨張させる工程とを含み、前記含弗素化合物がエーテル構造を有し、塩素原子および臭素原子を含まない、炭素数2～10の含弗素化合物である、熱膨張した微小球の製造方法。

【請求項 7】

前記熱可塑性樹脂がニトリル系单量体とカルボキシル基含有单量体とを必須成分として含む单量体混合物を重合して得られる樹脂である、請求項4～6のいずれかに記載の熱膨張した微小球の製造方法。

【請求項 8】

前記熱膨張性微小球が前記外殻の外表面に付着した熱融着防止剤からさらに構成され、前記熱融着防止剤が融点90℃以上の有機化合物および層状構造を有する無機化合物から選ばれた少なくとも1種である、請求項4～7のいずれかに記載の熱膨張した微小球の製造方法。

【請求項 9】

前記熱膨張した微小球が再膨張開始温度を有しないように、前記熱膨張性微小球の膨張条件が制御される、請求項4～8のいずれかに記載の熱膨張した微小球の製造方法。

【請求項 10】

前記熱膨張した微小球が再膨張開始温度を有するように、前記熱膨張性微小球の膨張条件が制御される、請求項4～8のいずれかに記載の熱膨張した微小球の製造方法。

【請求項 11】

熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ含弗素化合物を含み且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成される熱膨張性微小球を、膨張開始温度以上に加熱して膨張させる製造方法で得られる熱膨張した微小球であって、前記含弗素化合物がエーテル構造を有し、塩素原子および臭素原子を含まない、炭素数2～10の含弗素化合物であり、膨張前後における粒度分布の変動係数の変化が±10%以内であり、凝集微小球の含有率が5重量%以下であり且つ25℃における真比重が0.79g/cc以上である微小球の含有率が5重量%以下である、熱膨張した微小球。

【請求項 12】

前記製造方法が請求項4～10のいずれかに記載の製造方法である、請求項11に記載の熱膨張した微小球。

【請求項 13】

タイヤとリムの組み立て体の空洞部分に充填することにより、タイヤ受傷時に受傷部封止機能およびタイヤ内圧付与機能を示す、請求項11または12に記載の熱膨張した微小球。

【請求項 14】

熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ含弗素化合物を含み且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成される熱膨張性微小球であって、前記含弗素化合物がエーテル構造を有し、塩素原子および臭素原子を含まない、炭素数2～10の含弗素化合物であり、平均粒子径が1～1000μmの範囲にあり、最大膨張温度における膨張倍率が100%超であり、膨張開始温度が90℃以上であり、25℃における真比重が0.79g/cc以上である微小球の含有率が5重量%以下である、熱膨張性微小球。

【請求項 15】

粒度分布の変動係数が30%以下で、凝集微小球の含有率が5重量%以下である、請求項14に記載の熱膨張性微小球。

【請求項 16】

前記熱可塑性樹脂がニトリル系単量体とカルボキシル基含有単量体とを必須成分として含む単量体混合物を重合して得られる樹脂である、請求項14または15に記載の熱膨張性微小球。

【請求項 17】

前記外殻の外表面に付着した熱融着防止剤からさらに構成され、前記熱融着防止剤が融点90℃以上の有機化合物および層状構造を有する無機化合物から選ばれた少なくとも1種である、請求項14～16のいずれかに記載の熱膨張性微小球。

【請求項 18】

タイヤとリムの組み立て体の空洞部分に充填することにより、タイヤ受傷時に受傷部封止機能およびタイヤ内圧付与機能を示す、請求項14～17のいずれかに記載の熱膨張性微小球。

【書類名】明細書**【発明の名称】熱膨張性微小球、熱膨張した微小球およびその製造方法****【技術分野】****【0001】**

本発明は、熱膨張性微小球、熱膨張した微小球およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、タイヤとリムの組立体の空洞部分に充填されて、タイヤ受傷時に優れた受傷部封止材、タイヤ内圧付与材として好ましく使用される熱膨張性微小球および熱膨張した微小球と、熱膨張した微小球の製造方法とに関する。

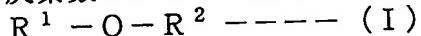
【背景技術】**【0002】**

熱可塑性樹脂を外殻とし、その内部に発泡剤が封入された構造を有する熱膨張性微小球は、一般に熱膨張性マイクロカプセルと呼ばれている。熱可塑性樹脂としては、通常、塩化ビニリデン重合体、アクリロニトリル共重合体、アクリル重合体等が用いられている。また、発泡剤としてはイソブタンやイソペンタン等の炭化水素が主に使用されており、特許文献1に詳しい製造方法等が開示されている。

【0003】

このような熱膨張性マイクロカプセルを加熱膨張させることによって、軽量な中空粒子が得られる。熱膨張性マイクロカプセルは、従来から、樹脂やセラミック製品等の軽量化材、感熱紙や塗料等の断熱材、不織布等の嵩高材、自動車の外装等の衝撃吸収材、壁紙に凹凸感を付与する表面改質材等に使用されている。近年、熱膨張性マイクロカプセルの新しい用途として、タイヤとリムの組立体に充填することにより、タイヤ受傷後にも走行可能なタイヤに応用する例が注目されており、たとえば、特許文献2等に開示されている。

特許文献2には、樹脂による連続相と独立気泡からなる、ほぼ球形状の粒子の多数を内部に配置したタイヤとリムの組立体が開示されている。ここで、独立気泡に含まれる気体部として、炭素数2から8の直鎖状及び分岐状の脂肪族炭化水素およびそのフルオロ化物、炭素数2から8の脂環式炭化水素およびそのフルオロ化物、そして次の一般式(I)：



(式中のR¹およびR²は、それぞれ独立に炭素数が1から5の一価の炭化水素基であり、該炭化水素基の水素原子の一部をフッ素原子に置き換えても良い)にて表されるエーテル化合物等が挙げられている。これらの気体のうちで、難燃性という点からはフッ素を含む化合物が好ましい。このような気体を発泡剤として含む熱膨張性マイクロカプセルを用いたタイヤは、タイヤ受傷時のタイヤ内圧低下時も走行可能であり、その実用化が進められているが、近年、さらなる性能向上を目的とした種々の検討がなされている。

【0004】

一方、熱膨張性マイクロカプセルを膨張させる方法として、特許文献3には熱膨張性マイクロカプセルの分散液を加熱空気中に噴霧して膨張と乾燥を同時にを行う方法が開示されているが、分散機先端に凝集体が生成する可能性が高く問題がある。また、特許文献4には乾燥された熱膨張性微小球をベルトコンベア上において膨張温度より高い温度に加熱することにより膨張した中空微粒子を作成し、気流によりベルト上から移送される方法が開示されている。この方法では、気流移送時に膨張した中空微粒子とともに未膨張の熱膨張性微小球も混入することにより得られた中空微粒子の粒度分布における変動係数の悪化、及び真比重のばらつきによる不均一な製品の発生の可能性があり問題である。

【0005】

上記ランフラット用途に限らず、一般的な用途においても、熱膨張性マイクロカプセルを膨張させる場合、膨張前後における粒度分布の変動係数の変化を小さくし、原料である熱膨張性マイクロカプセルの残存量を低くし、できるだけ凝集微小球の生成を抑制することが望まれる。このような要望を満たすためには、どの熱膨張性マイクロカプセルに対しても同じ熱履歴を与えて膨張させることが重要であると考えられている。特許文献5には、熱膨張性マイクロカプセルを水性スラリー中で膨張させ、この膨張した粒子を含むスラリー液を砥石の間隙を通過させて凝集微小球を分散させる方法が開示されている。この方

法は、全ての熱膨張性マイクロカプセルに等しく同じ熱履歴を与えることができるよい方法ではあるが、水性スラリーとして用いる場合はともかく、これをプラスチック、塗料、ゴム、シーラント等に配合するため乾燥を必要とする場合には、乾燥工程での融着がやはり問題となる。また、特許文献6には熱膨張性微小球をスラリー状に分散した後に加熱膨張することにより中空微粒子を作成する方法が開示されている。この方法も、全ての熱膨張性微小球に等しく同じ熱履歴を与えることができるよい方法ではある。しかしながら、乾燥された中空微小球を得るために、膨張された熱膨張性微小球の含まれるスラリーを乾燥脱液した後、乾燥する必要があり生産効率が悪く、特に外殻重合体の軟化温度の低い熱膨張性微小球より得られた中空微粒子は乾燥工程での凝集体発生の可能性があり問題である。以上で明らかのように、粒度分布の変動係数の変化を小さくし、原料の残存量を低くし、凝集微小球の生成をできるだけ抑制することが要望されているものの、現状では達成されていない。

【0006】

- 【特許文献1】米国特許第3615972号明細書
- 【特許文献2】特開2003-118314号公報
- 【特許文献3】特公昭59-53290号公報
- 【特許文献4】特公平8-29245号公報
- 【特許文献5】特開昭62-201231号公報
- 【特許文献6】特許第2927933号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献2以降の研究では、タイヤ受傷後タイヤ内圧低下時でも走行可能なタイヤとリムの組立体において、熱膨張性マイクロカプセルをほぼ完全に膨張させた中空粒子と同様に、熱膨張性マイクロカプセルの膨張の程度を加減して得られる、再膨張できる余力を有する熱膨張したマイクロカプセル（熱膨張した微小球）も用いることができるという知見がある。特に、この再膨張できる余力を有する熱膨張した微小球では、所望の高溫になって初めて再膨張する物性を有することが望まれている。特に高温環境下においても通常走行が可能であることが求められている。また、タイヤが受傷し、タイヤ内圧が低下した場合に、速やかに再膨張し走行可能なタイヤ内圧を付与する物性を有することも望まれている。

【0008】

本発明の目的は、タイヤとリムの組立体内部に充填されてタイヤ受傷部封止材、タイヤ内圧付与材として使用される場合に優れた物性を發揮できる熱膨張性微小球および熱膨張した微小球、その熱膨張した微小球の製造方法、その熱膨張した微小球の原料である熱膨張性微小球を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記問題点を解決するために、本発明者らが種々検討した結果、特定の含弗素化合物を発泡剤として含むことが、上記課題解決の前提となることを確認した。これとともに、以下の（1）～（4）に示した知見を得て、本発明に到達した。

（1）再膨張できる余力を有する熱膨張した微小球を構成する熱可塑性樹脂が、ニトリル系单量体とカルボキシル基含有单量体とを必須成分として含む单量体混合物を重合して得られる場合に、所望の高温で再膨張し始めることができる。

（2）再膨張できる余力を有する熱膨張した微小球が、その外殻の外表面に特定の熱融着防止剤が付着している場合に、タイヤ受傷時に、速やかにタイヤ受傷部を封止し、高いタイヤ内圧付与機能を示す。

（3）特定の方法で熱膨張性微小球を熱膨張させて熱膨張した微小球を製造する場合に、粒度分布の変動係数の変化を小さくし、原料やわずかに膨張した微小球の量を低くし、凝集微小球の生成を抑制できる。また、この特定の方法において、膨張条件を制御すること

によって、ほぼ完全に熱膨張した微小球を製造できるし、所望の再膨張できる余力を有する熱膨張した微小球も製造できる。

(4) 上記(3)で得られた再膨張できる余力を有する熱膨張した微小球は、これまでにない物性を有した新規な熱膨張性微小球である。

【0010】

したがって、本発明にかかる第1の熱膨張性微小球は、熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成される熱膨張性微小球であって、前記発泡剤が、エーテル構造を有し、塩素原子および臭素原子を含まない、炭素数2～10の含弗素化合物を含み、前記熱可塑性樹脂がニトリル系単量体とカルボキシル基含有単量体とを必須成分として含む単量体混合物を重合して得られ、前記ニトリル系単量体の重量割合が前記単量体混合物に対して20～80重量%であり、前記カルボキシル基含有単量体の重量割合が80～20重量%である。

【0011】

本発明にかかる第2の熱膨張性微小球は、熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤と、前記外殻の外表面に付着した熱融着防止剤とから構成される熱膨張性微小球であって、前記発泡剤が、エーテル構造を有し、塩素原子および臭素原子を含まない、炭素数2～10の含弗素化合物を含み、前記熱可塑性樹脂がニトリル系単量体とカルボキシル基含有単量体とを必須成分として含む単量体混合物を重合して得られ、前記ニトリル系単量体の重量割合が前記単量体混合物に対して20～80重量%であり、前記カルボキシル基含有単量体の重量割合が80～20重量%であり、前記熱融着防止剤が融点90℃以上の有機化合物および層状構造を有する無機化合物から選ばれた少なくとも1種である。

【0012】

本発明にかかる第3の熱膨張性微小球は、熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤と、前記外殻の外表面に付着した熱融着防止剤とから構成される熱膨張性微小球であって、前記発泡剤が、エーテル構造を有し、塩素原子および臭素原子を含まない、炭素数2～10の含弗素化合物を含み、前記熱融着防止剤が融点90℃以上の有機化合物および層状構造を有する無機化合物から選ばれた少なくとも1種である。

【0013】

本発明にかかる熱膨張した微小球の第1の製造方法は、熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ含弗素化合物を含み且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成される熱膨張性微小球を含む気体流体を、出口に分散ノズルを備え且つ熱風流の内側に設置された気体導入管に流し、前記分散ノズルから噴射させる工程と、

前記気体流体を前記分散ノズルの下部に設置された衝突板に衝突させ、熱膨張性微小球を前記熱風気流中に分散させる工程と、分散した熱膨張性微小球を前記熱風気流中で膨張開始温度以上に加熱して膨張させる工程とを含み、前記含弗素化合物が、エーテル構造を有し、塩素原子および臭素原子を含まない、炭素数2～10の含弗素化合物である。

【0014】

本発明にかかる熱膨張した微小球の第2の製造方法は、熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ含弗素化合物を含み且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成される熱膨張性微小球を含む気体流体を、熱風流の外部に設置された少なくとも1つの分散ノズルから噴射させ、熱膨張性微小球を前記熱風流中に分散させる工程と、分散した熱膨張性微小球を前記熱風流中で膨張開始温度以上に加熱して膨張させる工程とを含み、前記含弗素化合物が、エーテル構造を有し、塩素原子および臭素原子を含まない、炭素数2～10の含弗素化合物である。

【0015】

本発明にかかる熱膨張した微小球は、熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ含弗素化合物を含み且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成される熱膨張性微小球を、膨張開始温度以上に加熱して膨張させる製造方法で得られる。

熱膨張した微小球であって、前記含弗素化合物が、エーテル構造を有し、塩素原子および臭素原子を含まない、炭素数2～10の含弗素化合物であり、膨張前後における粒度分布の変動係数の変化が±10%以内であり、凝集微小球の含有率が5重量%以下であり且つ25℃における真比重が0.79g/cc以上である微小球の含有率が5重量%以下である。

【0016】

上記熱膨張した微小球の説明で記載された製造方法が、上記熱膨張した微小球の製造方法であると好ましい。この熱膨張した微小球が、タイヤとリムの組み立て体の空洞部分に充填することにより、タイヤ受傷時に受傷部封止機能およびタイヤ内圧付与機能を示すとさらに好ましい。

【0017】

本発明にかかる別の熱膨張性微小球は、熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ含弗素化合物を含み且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成される熱膨張性微小球であって、前記含弗素化合物が、エーテル構造を有し、塩素原子および臭素原子を含まない、炭素数2～10の含弗素化合物であり、平均粒子径が1～1000μmの範囲にあり、最大膨張温度における膨張倍率が100%超であり、膨張開始温度が90℃以上であり、25℃における真比重0.79g/cc以上である微小球の含有率が5重量%以下である。

【0018】

この熱膨張性微小球が、タイヤとリムの組み立て体の空洞部分に充填することにより、タイヤ受傷時に受傷部封止機能およびタイヤ内圧付与機能を示すと好ましい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0020】

【熱膨張性微小球】

本発明にかかる熱膨張性微小球は、熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成される熱膨張性微小球である。この熱膨張性微小球は、たとえば、後述のラジカル重合性单量体を少なくとも含んだけ单量体混合物を、発泡剤の存在下、水系懸濁液中で重合させることによって製造される。

【0021】

本発明の熱膨張性微小球は、好ましくは、熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤と、前記外殻の外表面に付着した熱融着防止剤とから構成される熱膨張性微小球である。このように、外殻の外表面に付着した熱融着防止剤が付着した熱膨張性微小球では、これを膨張させて得られ、再膨張できる余力を有する熱膨張した微小球をタイヤとリムの組立体内部に充填した場合、タイヤ受傷後のタイヤ内圧低下時に速やかにタイヤ受傷部を封止し、高いタイヤ内圧付与機能を発揮し必要な距離を走行することができる。

【0022】

熱融着防止剤は、熱膨張性微小球の外殻樹脂の熱融着を防止し、さらに、加熱膨張時にも隣接する熱膨張性微小球との熱融着することを防止し発泡性能を損なわない働きをする微粒子である。熱融着防止剤は融点90℃以上の有機化合物および層状構造を有する無機化合物から選ばれた少なくとも1種である。

【0023】

融点90℃以上の有機化合物としては、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸リチウム等の金属セッケン類；ポリエチレンワックス、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、硬化ひまし油等の合成ワックス類、ポリアクリルアミド、ポリイミド、ナイロン、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエ

チレン等の樹脂粉体等が挙げられる。層状構造を有する無機化合物としては、タルク、マيكا、ベントナイト、セリサイト、カーボンブラック、二硫化モリブデン、二硫化タンゲステン、弗化黒鉛、弗化カルシウム、窒化ホウ素等が挙げられる。熱融着防止剤は、これらに限定されるものではない。これらの熱融着防止剤は、1種または2種以上を併用してもよい。

【0024】

上記融点90℃以上の有機化合物としては、熱膨張性微小球をタイヤとリムの組立体に充填して、タイヤ受傷部封止材、タイヤ内圧付与材として使用する場合、タイヤの使用環境を考慮すると、好ましくは110℃以上、さらに好ましくは150℃以上、特に好ましくは200℃以上の融点を有する有機化合物が好ましい。また、上記層状構造を有する無機化合物としては、カーボンブラック、二硫化モリブデン、二硫化タンゲステン、弗化黒鉛および窒化ホウ素から選ばれた少なくとも1種が好ましい。

【0025】

外殻の外表面に熱融着防止剤が付着した熱膨張性微小球は、熱融着防止剤が付着する前の熱膨張性微小球と、熱融着防止剤とを混合することによって製造される。熱融着防止剤の混合比率については、特に限定はないが、付着前の熱膨張性微小球に対して好ましくは0.1～95重量%、さらに好ましくは0.5～60重量%、特に好ましくは5～50重量%、最も好ましくは8～30重量%である。熱融着防止剤の混合比率が0.1重量%未満であると十分な熱融着防止機能が発揮されず、タイヤ受傷時に熱膨張性微小球の膨張が熱融着により阻害され良好なタイヤ内圧付与を示さないことがある。一方、熱融着防止剤の混合比率が95重量%超であると、熱膨張性微小球の真比重が大きくなり好ましくない。

【0026】

付着前の熱膨張性微小球と微粒子充填剤との混合に用いる装置については、特に限定はなく、容器と攪拌バネといった極めて簡単な機構を備えた装置であってもよく、一般的な搖動または攪拌を行える粉体混合機でもよい。粉体混合機としては、たとえば、リボン型混合機、垂直スクリュー型混合機等の搖動攪拌または攪拌を行える粉体混合機を挙げることができる。また、近年、攪拌装置を組み合わせたことにより効率の良い多機能な粉体混合機であるスーパー・ミキサー（株式会社カワタ製）やハイスピード・ミキサー（株式会社深江製）、ニューグラムマシン（株式会社セイシン企業製）等を用いて混合してもよい。このような装置を用いることによって、微粒子充填剤は、熱膨張性微小球の外殻の外表面に付着した状態となる。

【0027】

次に、熱可塑性樹脂からなる外殻に内包されている発泡剤について説明する。発泡剤は、エーテル構造を有し、塩素原子および臭素原子を含まない、炭素数2～10の含弗素化合物を含む。含弗素化合物については、特に限定されるものではないが、たとえば、C₃H₂F₇OCF₂H、C₃HF₆OCH₃、C₂HF₄OC₂H₂F₃、C₂H₂F₃OCH₂H₂F₃、C₄HF₈OCH₃、C₃H₂F₅OC₂H₃F₂、C₃HF₆OC₂H₂F₃、C₃H₃F₄OCHF₂、C₃HF₆OC₃H₂F₅、C₄H₃F₆OCHF₂、C₃H₃F₄OC₂HF₄、C₃HF₆OC₃H₃F₄、C₃F₇OCH₃、C₄F₉OCH₃、C₄F₉OC₂H₅、C₇F₁₅OC₂H₅等のハイドロフルオロエーテルが挙げられる。これらの含弗素化合物は、1種または2種以上を併用してもよい。ハイドロフルオロエーテルの（フルオロ）アルキル基は直鎖状でも分岐状でもよい。

【0028】

発泡剤は、その全量が含弗素化合物で構成されていてもよいが、含弗素化合物とともに、熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する、含弗素化合物以外の化合物を併用しても良い。このような化合物については、特に限定されるものではないが、たとえば、プロパン、プロピレン、ブテン、ノルマルブタン、イソブタン、イソペンタン、ネオペンタン、ノルマルペնタン、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、オクタン、石油エーテル等の炭化水素；塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭

化水素；テトラアルキルシラン；アゾカルボンアミド等の加熱により熱分解してガスを生成する化合物等を挙げることができる。炭化水素は、直鎖状、分岐状、脂肪環状のいずれでもよい。これらの化合物は、1種または2種以上を併用してもよい。含弗素化合物以外の化合物は、熱膨張性微小球を膨張させたい所望の温度域により適宜選択されるが、含弗素化合物の物性を熱膨張性微小球に反映させるためには、含弗素化合物の重量割合が、発泡剤全体の50重量%超であることが好ましく、80重量%超であることがさらに好ましく、95重量%超であることが特に好ましい。発泡剤における含弗素化合物の重量割合が高ければ高いほど、含弗素化合物の物性が熱膨張性微小球に反映され、熱膨張性微小球に対して、難燃性や不燃性を付与することができる。

【0029】

発泡剤の重量割合は、熱膨張性微小球全体の2～85重量%が好ましく、さらに好ましくは10～60重量%であり、特に好ましくは15～50重量%である。発泡剤の重量割合が2重量%未満であると、良好な発泡性能を示さず、タイヤとリムの組立体に充填した内圧付与材として用いる場合には十分な性能を期待できなくなることがあるため好ましくない。また、発泡剤の重量割合が85重量%超であると、熱膨張性微小球の外殻である熱可塑性樹脂の厚みが薄くなる為、内包された発泡剤の内包保持率が低下し好ましくない。

【0030】

本発明の熱膨張性微小球において、熱膨張の前後での発泡剤の内包保持率(%)は、膨張する前の熱膨張性微小球に内包された発泡剤の内包率をG₁とし、熱膨張させて得られる熱膨張した微小球に内包された発泡剤の内包率をG₂とすると、G₂/G₁×100で定義される。

【0031】

発泡剤の内包保持率は、好ましくは、90%以上、さらに好ましくは、95%以上、特に好ましくは、97%以上である。発泡剤の内包保持率が、90%未満であると、熱膨張性微小球の熱膨張時に内包された発泡剤が外殻から漏れ出る割合が大きくなるため、性能が不均一になる可能性があり、また、経時安定性の面からも好ましくない。

【0032】

本発明の熱膨張性微小球の外殻を構成する熱可塑性樹脂は、ラジカル重合性单量体を含む单量体混合物を重合して得られる。ラジカル重合性单量体としては、特に限定はないが、たとえば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、α-クロルアクリロニトリル、α-エトキシアクリロニトリル、フマロニトリル等のニトリル系单量体；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等のカルボキシル基含有单量体；塩化ビニリデン；酢酸ビニル；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、β-カルボキシエチルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル系单量体；スチレン、α-メチルスチレン、クロロスチレン等のスチレン系单量体；アクリルアミド、置換アクリルアミド、メタクリルアミド、置換メタクリルアミド等のアミド单量体等、N-フェニルマレイミド、N-(2-クロロフエニル)マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド等のマレイミド单量体を挙げることができる。これらのラジカル重合性单量体は、1種または2種以上を併用してもよい。

单量体混合物が、ニトリル系单量体を必須成分として含む单量体混合物であると、耐熱性を付与できるため、好ましい。ニトリル系单量体の重量割合は、单量体混合物に対して、好ましくは80重量%以上であり、さらに好ましくは90重量%以上であり、特に好ましくは95重量%以上である。ニトリル系单量体の重量割合が80重量%未満の場合は、耐熱性がやや低下することがある。

【0033】

单量体混合物が、ニトリル系单量体とともにカルボキシル基含有单量体を必須成分とし

て含む単量体混合物であると、耐熱性を付与できるとともに、熱膨張性微小球を膨張させて得られる熱膨張した微小球について、90℃以上（好ましくは100℃以上）の温度で再膨張開始させることができるために、さらに好ましい。ニトリル系単量体の重量割合は、単量体混合物に対して、好ましくは20～80重量%であり、さらに好ましくは20～60重量%であり、特に好ましくは20～50重量%であり、好ましくは20～40重量%である。ニトリル系単量体の重量割合が20重量%未満であると、内包された発泡剤の内包保持率が低下し、良好な発泡性を示さなくなるため好ましくない。一方、ニトリル系単量体の重量割合が80重量%超であると、熱膨張性微小球を膨張させて得られる熱膨張した微小球の再膨張開始温度が90℃未満になる場合があり、また、後述の通常内圧高速走行性能評価が低下し、好ましくない。また、カルボキシル基含有単量体の重量割合は、単量体混合物に対して、好ましくは20～80重量%であり、さらに好ましくは40～80重量%であり、特に好ましくは50～80重量%であり、最も好ましくは60～80重量%である。カルボキシル基含有単量体の重量割合が20重量%未満であると、熱膨張性微小球を膨張させて得られる熱膨張した微小球の再膨張開始温度が90℃未満になる場合があり、また、後述の通常内圧高速走行性能評価が低下し、好ましくない。一方、カルボキシル基含有単量体の重量割合が80重量%超であると、内包された発泡剤の内包保持率が低下し、良好な発泡性を示さなくなるため好ましくない。

【0034】

単量体混合物は、上記ラジカル重合性単量体以外に、重合性二重結合を2個以上有する重合性単量体（架橋剤）を含んでいてもよい。このような架橋剤としては、特に限定はないが、たとえば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等の芳香族ジビニル化合物；メタクリル酸アリル、トリアクリルホルマール、トリアリルイソシアネート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,10-デカジオールジ（メタ）アクリレート、PEG#200ジ（メタ）アクリレート、PEG#400ジ（メタ）アクリレート、PEG#600ジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ペンタエリスリスルトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリスルトールテトラアクリレート、ジペンタエリスルトールヘキサアクリレート、ネオペンチルグリコールアクリル酸安息香酸エステル、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシビパリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジアクリレート、ジ（メタ）アクリレート化合物を挙げることができる。これらの架橋剤は、1種または2種以上を併用してもよい。

【0035】

架橋剤の重量割合については、特に限定はないが、単量体混合物に対して、好ましくは0.01～5重量%であり、さらに好ましくは0.05～3重量%である。架橋剤の重量割合が、0.01重量%未満では、架橋度が小さく、外殻に内包された発泡剤の内包保持率および耐熱性が低下するため好ましくない。一方、架橋剤の重量割合が、5重量%超では、架橋度が大きくなりすぎ、膨張性が著しく低下するため好ましくない。

【0036】

熱膨張性微小球の外殻は、上記単量体混合物に重合開始剤を適宜配合して重合することにより調整される。重合開始剤については、特に限定はなく、公知の重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、たとえば、t-ブチルパーオキシソブチレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2,5-ジメチル-2,5-ビス（2-エチルヘキサノイルパーオキ

シ) ヘキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ヘキシリパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシリパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-n-ブロビルパーオキシジカーボネート、ジイソプロビルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシリパーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアリルパーオキサイド、サクシニックアシッドパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等の過酸化物；2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)等のアゾ化合物等を挙げることができる。重合開始剤としては、ラジカル重合性单量体に対して可溶な油溶性の重合開始剤が好ましい。

【0037】

本発明の熱膨張性微小球を製造するに当たって、従来公知の熱膨張性マイクロカプセルの製造方法で使用される種々の手法を用いてもよい。すなわち、ラジカル重合性单量体および架橋剤を発泡剤および重合開始剤と混合し、該混合物を適当な分散安定剤等を含む水性媒体中で懸濁重合させる方法である。水系における分散安定剤としては、コロイダルシリカ、コロイダル炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、リン酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化第二鉄、硫酸カルシウム、硫酸ナトリウム、亜酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、アルミナゾルなどが挙げられる。分散安定剤は、单量体混合物に対して0.1～20重量%の割合で使用されるのが好ましい。その他に、分散安定補助剤としてジエタノールアミンと脂肪族ジカルボン酸の縮合生成物、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ポリビニアルコール等の高分子タイプの分散安定補助剤、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム等の陽イオン界面活性剤、アルキル硫酸ナトリウム等の陰イオン界面活性剤、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルジヒドロキシエチルアミノ酢酸ベタイン等の両イオン性界面活性剤等の各種乳化剤を用いてもよい。分散安定補助剤は、单量体混合物に対して0.05～2重量%の割合で使用されるのが好ましい。

【0038】

分散安定剤を含有する水系分散媒体は、分散安定剤や分散安定補助剤をイオン交換水に配合して調整する。重合時の水系分散媒体のpHは、使用する分散安定剤や分散安定補助剤の種類によって適宜決められる。また、水系分散媒体中に水溶性還元剤を添加してもよく、重合中の凝集微小球の生成が抑制される。水溶性還元剤としては、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム等の亜硝酸アルカリ金属塩や、塩化第一スズ、塩化第二スズ、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、水溶性アスコルビン酸類等が挙げられる。これらの中でも、水中での安定性の面から亜硝酸アルカリ金属塩が好ましい。その添加量は、单量体混合物に対して好ましくは0.0001～1重量%、さらに好ましくは0.0003～0.1重量%である。

【0039】

本発明の熱膨張性微小球は、前述のように、单量体混合物を、発泡剤の存在下、水系懸濁液中で重合させることによって製造される。

【0040】

重合温度は重合開始剤の種類によって自由に設定されるが、好ましくは40～100℃、さらに好ましくは45～90℃、特に好ましくは50～85℃の範囲で制御される。重

合初期圧力についてはゲージ圧で0～5.0 MPa、さらに好ましくは0.1～3.0 MPa、特に好ましくは0.2～2.0 MPaの範囲である。

【0041】

本発明の熱膨張性微小球の平均粒子径については、用途に応じて自由に設計することができるため特に限定はないが、好ましくは1～100 μm、さらに好ましくは2～80 μm、特に好ましくは5～60 μmである。また、熱膨張性微小球の粒度分布の変動係数CVについても、特に限定はないが、好ましくは30%以下、さらに好ましくは27%以下、特に好ましくは25%以下である。なお、変動係数CVは以下に示す計算式(1)および(2)で算出される。

【0042】

【数1】

$$CV = (s / \langle x \rangle) \times 100 (\%) \quad \dots (1)$$

【数2】

$$s = \left\{ \sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2 / (n-1) \right\}^{1/2} \quad \dots (2)$$

(上記計算式(1)および(2)において、sは粒子径の標準偏差であり、 $\langle x \rangle$ は平均粒子径であり、 x_i はi番目の粒子径であり、nは粒子の数である。)

【0043】

本発明の熱膨張性微小球が、その外殻の外表面に熱融着防止剤が付着しており、且つ、外殻を構成する熱可塑性樹脂がニトリル系単量体とカルボキシル基含有単量体とを必須成分として含む単量体混合物を重合して得られると、耐熱性、難燃(不燃)性において良好な性能を発揮できるようになるとともに、熱膨張性微小球を膨張させて得られる熱膨張した微小球について、90℃以上(好ましくは100℃以上)の温度で再膨張開始させることができるため、好ましい。この場合、ニトリル系単量体の重量割合は、単量体混合物に對して、好ましくは20～80重量%であり、さらに好ましくは20～70重量%であり、特に好ましくは20～60重量%である。ニトリル系単量体の重量割合が20重量%未満であると、内包された発泡剤の内包保持率が低下し、良好な発泡性を示さなくなるため好ましくない。一方、ニトリル系単量体の重量割合が80重量%超であると、熱膨張性微小球を膨張させて得られる熱膨張した微小球の再膨張開始温度が90℃未満になる場合があり、また、後述の通常内圧高速走行性能評価が低下し、好ましくない。また、カルボキシル基含有単量体の重量割合は、単量体混合物に對して、好ましくは20～80重量%であり、さらに好ましくは30～80重量%であり、特に好ましくは40～80重量%である。カルボキシル基含有単量体の重量割合が20重量%未満であると、熱膨張性微小球を膨張させて得られる熱膨張した微小球の再膨張開始温度が90℃未満になる場合があり、また、後述の通常内圧高速走行性能評価が低下し、好ましくない。一方、カルボキシル基含有単量体の重量割合が80重量%超であると、内包された発泡剤の内包保持率が低下し、良好な発泡性を示さなくなるため好ましくない。

【0044】

本発明の熱膨張性微小球は、そのままタイヤとリムの組立体内部に充填後、熱膨張性微小球の膨張開始温度以上の温度で加熱することにより膨張させ体積保持材として使用してもよいが、好ましくは、この熱膨張性微小球を熱膨張させて得られる熱膨張した微小球を、タイヤとリムの組立体内部に充填し、タイヤ受傷後のタイヤ内圧低下時にタイヤ受傷部封止材、タイヤ内圧付与材として使用される。これらの場合に、タイヤ受傷時に優れた受傷部封止機能およびタイヤ内圧付与機能を示す。

【0045】

タイヤ受傷部封止機能とは、タイヤが受傷し受傷部から内部充填気体が漏洩し始めると、熱膨張性微小球が充填気体の流れに乗って即座に受傷部に密集し、受傷部を瞬時に封止する機能である。

[0 0 4 6]

【0040】 タイヤ内圧付与機能とは、タイヤ受傷時にタイヤ受傷部封止機能で受傷部を封止した後に、内圧低下によりタイヤが撓むことによって、気体体積の減少したタイヤ内で熱膨張性微小球同士の摩擦で温度が上昇し、熱膨張性微小球の膨張開始温度に達し、熱膨張性微小球が膨張して、タイヤ内圧が上昇する機能である。

[0047]

通常タイヤ走行時には、走行中の回転運動によりタイヤ内に充填した熱膨張性微小球同士またはタイヤ内壁ゴムと熱膨張性微小球との接触等により熱膨張性微小球の温度が上昇することがある。仮にタイヤが受傷していない状態で走行中に熱膨張性微小球が膨張開始すると、熱膨張性微小球が膨張し始めてしまい、肝心のタイヤが受傷したときに温度に達すると、熱膨張性微小球が発揮されなくなるおそれがある。そのため、本発明においては後述の通常内圧走行性能評価は重要である。さらに高速で走行させた場合は、肝心のタイヤが受傷したときにタイヤ内圧付与機能が発揮されなくなる危険性が通常走行時よりも高くなるので、通常内圧高速走行性能評価は欠かせない。本発明の熱膨張性微小球では、通常内圧走行性能評価のみならず、通常内圧高速走行性能評価においても、良好な評価結果が得られる。

[0048]

本発明の熱膨張性微小球は、自動車等の塗料の軽量化充填剤、壁紙や衣服装飾用の発泡インク用発泡剤、樹脂組成物軽量化のための発泡剤等の用途にも使用できる。

[0049]

[熱膨張した微小球の製造方法]

[熱膨張した微小球の製造方法] 本発明にかかる熱膨張した微小球の第1および第2の製造方法において、出発原料として用いられる熱膨張性微小球は、熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ含弗素化合物を含み且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成される熱膨張性微小球である。発泡剤を構成する含弗素化合物が、エーテル構造を有し、塩素原子および臭素原子を含まない、炭素数2～10の含弗素化合物であれば、熱膨張性微小球の種類、物性等については、特に限定はない。しかし、ここで使用する熱膨張性微小球としては、上記[熱膨張性微小球]の項で説明した熱膨張性微小球の構成要件から下記の(A)および/または(B)の構成要件を除き、他の構成要件についてはそのまま維持された熱膨張性微小球が好ましく、上記[熱膨張性微小球]の項で説明した熱膨張性微小球がさらに好ましい。

(A) 热可塑性樹脂がニトリル系单量体とカルボキシル基含有单量体とを必須成分として含む单量体混合物を重合して得られる樹脂であること

(B) 热膨胀性微小球が、その外殻の外表面に热融着防止剤が付着しており、热融着防止剤が融点90℃以上の有機化合物および層状構造を有する無機化合物から選ばれた少なくとも1種であること

[0 0 5 0]

本発明にかかる熱膨張した微小球の第1の製造方法は、上記で説明した出発原料である熱膨張性微小球を含む気体流体を、出口に分散ノズルを備え且つ熱風流の内側に設置された気体導入管に流し、前記分散ノズルから噴射させる工程（噴射工程）と、前記気体流体を前記分散ノズルの下部に設置された衝突板に衝突させ、熱膨張性微小球を前記熱風気流中に分散させる工程（分散工程）と、分散した熱膨張性微小球を前記熱風気流中で膨張開始温度以上に加熱して膨張させる工程（膨張工程）とを含む製造方法である。

(0051)

流体6が流されており、気体導入管と過熱防止筒3との間に形成された空間には、熱膨張性微小球の分散性を向上および気体導入管と衝突板の過熱防止のための不活性ガス流7が矢印方向に流されており、さらに、過熱防止筒3と熱風ノズル1との間に形成された空間には、熱風流8が矢印方向に流されている。過熱防止筒3の内部には、冷却のために、冷媒流2が矢印方向に流されている。気体導入管および／または衝突板5は過熱防止機能を備えていると、凝集微小球や熱融着体の生成抑制のため好ましい。衝突板の形状は特に限定されないが、紡錘形、円錐形、角錐形、球形、半球形、およびこれらを組み合わせた形状等を挙げることができる。

【0052】

第1の製造方法における噴射工程では、熱膨張性微小球を含む気体流体6を、出口に分散ノズル4を備え且つ熱風流8の内側に設置された気体導入管に流し、気体流体6を前記分散ノズル4から噴射させる。気体流体6については、熱膨張性微小球を含む気体の流体であれば、特に限定はないが、熱膨張性微小球を含み、空気、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性気体の流体であると好ましい。また、気体流体6に含まれる水分量は、好ましくは30g/m³以下、さらに好ましくは9.3g/m³以下である。水分量が30g/m³を超えると、熱膨張性微小球の分散不良が発生する可能性があり好ましくない。気体流体6の流速については、特に限定はないが、次の分散工程において、どの熱膨張性微小球に対してもできるだけ同じ熱履歴を受けさせて熱風気流8中で膨張できるように調整される。

【0053】

熱膨張性微小球に含まれる水分量は、5重量%以下、さらに好ましくは3重量%以下である。水分量が5重量%を超えると加熱膨張が不均一になり好ましくない。

【0054】

第1の製造方法における分散工程では、気体流体6を分散ノズル4の下部に設置された衝突板5に衝突させ、熱膨張性微小球が熱風気流8中に万遍なく分散するように、操作される。ここで、分散ノズル4から出た気体流体6は、不活性ガス流7とともに衝突板5に向かって誘導され、これと衝突する。

【0055】

最後に、第1の製造方法における膨張工程では、分散した熱膨張性微小球を熱風気流8中で膨張開始温度以上に加熱して膨張させる。その後、熱膨張した微小球を冷却部分に通過させる等して、熱膨張性微小球の外殻である熱可塑性樹脂の軟化点以下の温度まで冷却し、熱膨張した微小球が回収される。回収に当たっては、サイクロンやバグフィルター等の一般的な固気分離装置を用いるとよい。

【0056】

本発明にかかる熱膨張した微小球の第2の製造方法は、上記で説明した出発原料である熱膨張性微小球を含む気体流体を、出口に分散ノズルを備え且つ熱風流の外部に設置された少なくとも1つの気体導入管に流し、前記分散ノズルから噴射させ、熱膨張性微小球を前記熱風流中に分散させる工程（分散工程）と、分散した熱膨張性微小球を前記熱風流中で膨張開始温度以上に加熱して膨張させる工程（膨張工程）とを含む製造方法である。

【0057】

図2を参照しながら、第2の製造方法で使用される製造装置の発泡工程部を説明する。なお、図2に示した発泡工程部はその一例であり、これに限定されない。発泡工程部は、中央に配置された熱風ノズル11と、熱風ノズル11の周辺下部に配置された少なくとも1つの分散ノズル12とを備える。発泡工程部においては、熱風ノズル11内の矢印方向に熱風流13が流されており、分散ノズル12からは熱膨張性微小球を含む気体流体14が矢印方向に流されている。

【0058】

第2の製造方法における分散工程では、定量供給機等を使用して、熱膨張性微小球を含む気体流体14を熱風流13の外部に設置された少なくとも1つの分散ノズル12から噴射させ、熱膨張性微小球を前記熱風流中に分散させる。気体流体14については、熱膨張

性微小球を含む気体の流体であれば、特に限定はないが、熱膨張性微小球を含み、空気、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性気体の流体であると好ましい。また、気体流体6に含まれる水分量は、好ましくは 30 g/m^3 以下、さらに好ましくは 9.3 g/m^3 以下である。水分量が 30 g/m^3 を超えると、熱膨張性微小球の分散不良が発生する可能性があり好ましくない。気体流体14の流速については、特に限定はないが、次の分散工程において、どの熱膨張性微小球もできるだけ同じ熱履歴を受けて熱風気流13中で膨張できるように調整される。

【0059】

第2の製造方法における膨張工程では、分散した熱膨張性微小球を熱風気流13中で膨張開始温度以上に加熱して膨張させる。その後は第1の製造方法と同様にして熱膨張した微小球が回収される。

【0060】

第1および第2の製造方法において、膨張条件を制御することによって、得られる熱膨張した微小球が再膨張開始温度を有しないようにすることができるし、また、得られる熱膨張した微小球が再膨張開始温度を有するようにすることもできる。膨張条件の制御については、特に限定はない。たとえば、まず、原料供給量や原料分散気体量を一定に固定し、熱風温度を変化させる。次に、熱風温度を段階的に変化させながら各温度で熱膨張性微小球を膨張させ、得られた微小球の真比重を測定し、熱風温度(x軸)と真比重(y軸)の関係をプロットしたグラフを作成する。このグラフにおいて、最低真比重(グラフにおける極小値)に対応する温度領域を熱風温度に設定することによって、得られる熱膨張した微小球が再膨張開始温度を有しないようにすることができます。また、所望の真比重を有する膨張した微小球を製造する場合は、そのグラフにおいて所望の真比重に対応する熱風温度に設定することにより、膨張条件の制御が行われる。さらに、原料供給量および/または原料分散気体量を変化させる場合、熱風気流により供給される熱量や原料である熱膨張性微小球の全熱容量等を考慮して、熱風温度等を変化させて、膨張条件を制御する。原料供給量および原料分散気体量を増加させる場合は、通常、熱風温度を上げ、原料供給量および原料分散気体量を減少させる場合は、通常、熱風温度を低くする。

【0061】

第1および第2の製造方法においては、エネルギー効率が高く、温度制御が容易で、原料であるどの熱膨張性微小球に対してもほぼ同一の熱履歴を連続的に与えることができ、気流中での分散性が高い。このため、膨張前後における粒度分布の変動係数の変化が小さく、得られた熱膨張した微小球の品質(特に粒子径分布および真比重の分布)の均一性が高いため、得られた熱膨張した微小球に含まれる凝集微小球の生成ができるだけ抑制されており、しかも、原料やわずかに膨張した微小球の含有率は極めて小さい。

【0062】

また、この方法においては、上記に示すように膨張条件を容易に制御することができる。したがって、ほぼ完全に熱膨張した微小球を製造できるし、所望の再膨張できる余力を有する熱膨張した微小球も製造できる。

【0063】

[熱膨張した微小球]

本発明にかかる熱膨張した微小球は、熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ含弗素化合物を含み且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成される熱膨張性微小球を、膨張開始温度以上に加熱して膨張させる製造方法で得られる熱膨張した微小球である。ここで、熱膨張性微小球に含まれる含弗素化合物は、エーテル構造を有し、塩素原子および臭素原子を含まない、炭素数2~10の含弗素化合物である。

◦

【0064】

本発明の熱膨張した微小球において、その原料として用いられる熱膨張性微小球については、上記に示した構成要件、すなわち、「熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ含弗素化合物を含み且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とか

ら構成され、含弗素化合物は、エーテル構造を有し、塩素原子および臭素原子を含まない、炭素数2～10の含弗素化合物である」を満足するのであれば、特に限定はないが、[熱膨張性微小球]の項で説明した熱膨張性微小球や、[熱膨張した微小球の製造方法]の項で原料として用いられる熱膨張性微小球が好ましい。

本発明の熱膨張した微小球において、熱膨張性微小球を膨張開始温度以上に加熱して膨張させる前記製造方法については、特に限定はないが、上記[熱膨張した微小球の製造方法]の項で説明した製造方法が好ましい。

【0065】

熱膨張した微小球の平均粒子径については、用途に応じて自由に設計することができるために特に限定はないが、好ましくは1～1000μm、さらに好ましくは5～800μm、特に好ましくは10～500μmである。熱膨張した微小球の平均粒子径が、1μm未満であると、外殻の厚みが薄くなつて発泡剤の内包保持率が悪くなり、好ましくない。一方、熱膨張した微小球の平均粒子径が、1000μm超であると、耐久性が悪化し、好ましくない。また、熱膨張した微小球の粒度分布の変動係数CVについても、特に限定はないが、好ましくは30%以下、さらに好ましくは27%以下、特に好ましくは25%以下である。

【0066】

熱膨張した微小球は、膨張前後における粒度分布の変動係数CVの変化が±10%以内であり、好ましくは±5%以内、さらに好ましくは±3%以内、特に好ましくは±1%以内である。変動係数CVの変化が±10%の範囲外であると、原料として用いられる熱膨張性微小球の変動係数CVが膨張されることによって大きく変化し、粒子径の均一性が損なわれることになる。変動係数CVの定義は、既に上記[熱膨張性微小球]の項の計算式(1)および(2)で説明した。なお、変動係数CVの変化は、(得られた熱膨張した微小球の粒度分布の変動係数) - (原料である熱膨張性微小球の粒度分布の変動係数)で定義される。

【0067】

熱膨張した微小球中に含まれる凝集微小球の含有率は、5重量%以下であり、好ましくは1重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以下、特に好ましくは0.3重量%以下である。凝集微小球の含有率が5重量%を超えると、真比重の均一性が損なわれ好ましくない。なお、凝集微小球の存在確認は、電子顕微鏡による目視観察を行い、その定量はスクリーニングした後のスクリーニング残留量を測定して行った。

【0068】

25℃において、熱膨張した微小球中に含まれる真比重0.79g/cc以上の微小球の含有率は、5重量%以下であり、好ましくは3重量%以下、さらに好ましくは2重量%以下、特に好ましくは1重量%以下である。0.79g/cc以上の微小球の含有率が5重量%を超えると、真比重の均一性が損なわれ好ましくない。0.79g/cc以上の微小球の含有率は、イソプロピルアルコール(25℃における比重：0.79)を用いた比重差分離後の沈降成分の定量により測定される。

【0069】

本発明の熱膨張した微小球は、熱膨張によって製造される前後での粒度分布の変動係数の変化が小さく、凝集微小球の含有率および真比重の大きな微小球の含有率が極めて小さい。なお、本発明の熱膨張した微小球は、後述する熱膨張性微小球Aが示す物性を有していてよい。

【0070】

本発明の熱膨張した微小球の用途については、特に限定はないが、タイヤとリムの組立体内部に充填することにより、タイヤ受傷後のタイヤ内圧低下時に良好なタイヤ受傷部封止機能、タイヤ内圧付与機能を発揮することができる。

【0071】

本発明の熱膨張した微小球では、通常内圧走行性能評価において、良好な評価結果が得られる。さらに、通常内圧高速走行性能評価においても良好な評価結果が得られると好ま

しい。

【0072】

本発明の熱膨張した微小球の他の用途としては、自動車等の塗料の軽量化充填剤、壁紙や衣服装飾用の発泡インク用発泡剤、樹脂組成物軽量化のための発泡剤等を挙げることができる。

【0073】

[熱膨張性微小球A]

本発明の熱膨張性微小球（以下、本項で説明する「熱膨張性微小球」を前3項で説明等した「熱膨張性微小球」と区別するために、「熱膨張性微小球A」と記載することがある。）は、熱可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包され且つ含弗素化合物を含み且つ前記熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する発泡剤とから構成される熱膨張性微小球であって、前記含弗素化合物が、エーテル構造を有し、塩素原子および臭素原子を含まない、炭素数2～10の含弗素化合物であり、さらに以下（I）～（IV）に示す構成要件を有した新規な熱膨張性を有する微小球である。

（I）平均粒子径が1～1000μmの範囲

（II）最大膨張温度における膨張倍率が100%超

（III）膨張開始温度が90℃以上

（IV）25℃における真比重0.79g/cc以上である微小球の含有率が5重量%以下

【0074】

説明における混乱を避けるために、熱膨張性微小球Aと最初の項の「熱膨張性微小球」との関係を説明すると、再膨張できる余力を有するように「熱膨張性微小球」を加熱膨張させることによって、熱膨張性微小球Aを製造することができる。ここで、熱膨張性微小球Aの製造方法としては、2番目に述べた「熱膨張した微小球の製造方法」が好ましい。次に、熱膨張性微小球Aと2番目に述べた「熱膨張した微小球の製造方法」との関係を説明すると、「熱膨張した微小球の製造方法」で得られる熱膨張した微小球であって再膨張できる余力を有するものが熱膨張性微小球Aである。最後に、熱膨張性微小球Aと3番目に述べた「熱膨張した微小球」との関係を説明すると、再膨張できる余力を有する「熱膨張した微小球」が熱膨張性微小球Aである。さらに、熱膨張性微小球Aを膨張倍率の観点から説明すると、熱膨張性微小球Aの最大膨張温度における膨張倍率は、いわゆる熱膨張させる前の熱膨張性微小球の最大膨張温度における膨張倍率と、ほぼ完全に熱膨張させて得られる微小球の最大膨張温度における膨張倍率との中間部分に位置することになる。平均粒子径や真比重等の観点でも、同様である。

【0075】

熱膨張性微小球Aのそれぞれの構成要件のうち、上記（I）～（IV）以外のすべての構成要件の説明については、本項の前3項での説明をそのまま当てはめることができる。以下では、構成要件（I）～（IV）を詳しく説明する。

【0076】

熱膨張性微小球Aの平均粒子径は、1～1000μmであり、好ましくは5～800μm、さらに好ましくは10～500μm、特に好ましくは15～350μmである。熱膨張した微小球の平均粒子径が、1μm未満であると、外殻の厚みが薄くなつて発泡剤の内包保持率が悪くなり、良好な再膨張性を示さないため、好ましくない。一方、熱膨張した微小球の平均粒子径が、1000μm超であると、耐久性が悪化し好ましくない。

【0077】

熱膨張性微小球Aの最大膨張温度における膨張倍率は、100%超であり、好ましくは105%以上であり、さらに好ましくは120%以上であり、特に好ましくは130%以上であり、最も好ましくは150%以上である。熱膨張性微小球Aの膨張倍率が100%以下であると、実質的に熱膨張性を喪失しており、熱膨張性微小球ではなくなるので好ましくない。

【0078】

熱膨張性微小球Aの膨張開始温度は、90℃以上であり、好ましくは100℃以上、さらに好ましくは110℃以上、特に好ましくは120℃以上である。熱膨張性微小球Aの膨張開始温度は、90℃未満であると、タイヤトリムとの組立体に充填し、タイヤ受傷部封止材、タイヤ内圧付与材として使用する場合、タイヤ使用環境が限定される可能性があり好ましくない。

【0079】

熱膨張性微小球Aにおいて、25℃における真比重0.79g/cc以上である微小球の含有率は、5重量%以下であり、好ましくは3重量%以下、さらに好ましくは2重量%以下、特に好ましくは1重量%以下である。真比重0.79g/cc以上の微小球の含有率が5重量%超であると、真比重の均一性が損なわれ好ましくない。

【0080】

本発明の熱膨張性微小球Aは、上記に説明するように、凝集微小球の含有率および真比重の大きな微小球の含有率が極めて小さい。

【0081】

本発明の熱膨張性微小球Aの用途については、特に限定はないが、タイヤトリムの組立体内部に充填した場合、比較的高い温度で膨張することができ、タイヤ受傷後のタイヤ内圧低下時に良好なタイヤ受傷部封止機能、タイヤ内圧付与機能を発揮することができる。

【0082】

本発明の熱膨張性微小球Aでは、通常内圧走行性能評価において、良好な評価結果が得られる。さらに、通常内圧高速走行性能評価においても良好な評価結果が得られると好ましい。

【0083】

本発明の熱膨張性微小球Aの他の用途としては、自動車等の塗料の軽量化充填剤、壁紙や衣服装飾用の発泡インク用発泡剤、樹脂組成物軽量化のための発泡剤等を挙げることができる。

【実施例】

【0084】

以下の実施例で本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。
(測定方法および定義)

【0085】

〔平均粒子径と粒度分布の測定〕

測定装置として、レーザー回折式粒度分布測定装置(SYMPATEC社製HEROS & RODOS)を使用した。乾式分散ユニットの分散圧は5.0bar、真空度は5.0mbarで乾式測定法により測定し、D50値を平均粒子径とした。

【0086】

〔真比重の測定〕

真比重は温度25℃においてイソプロピルアルコールを用いた液置換法(アルキメデス法)により測定した。

【0087】

〔凝集微小球の含有率の測定〕

凝集微小球の存在は、電子顕微鏡による目視観察で確認した。その含有率はスクリーニングした後のスクリーニング残留量から算出した。

【0088】

〔熱膨張性微小球の含水率の測定〕

測定装置として、カールフィッシャー水分計(MKA-510N型、京都電子工業株式会社製)を用いて測定した。

【0089】

〔熱膨張性微小球に封入された発泡剤の内包率の測定〕

熱膨張性微小球1.0gを直径80mm、深さ15mmのステンレス製蒸発皿に入れ、その重量(w_1)を測定した。アセトン30ml加え均一に分散させ、30分間室温で放

置した後に、120℃で2時間加熱し乾燥後の重量（ w_2 ）を測定した。発泡剤の内包率は、下記の式により計算される。

【0090】

内包率（重量%）＝ $(w_1 - w_2) / 1.0 \text{ (g)} \times 100 - (\text{含水率}) \text{ (重量\%)}$ （式中、含水率は、上記方法で測定される。）

【0091】

[内包保持率]

発泡剤の内包保持率は、膨張前の発泡剤の内包率（ G_1 ）に対する膨張後の発泡剤の内包率（ G_2 ）の割合であり、下記の式により計算される。

【0092】

内包保持率（%）＝ $G_2 / G_1 \times 100$

【0093】

[(再)膨張開始温度及び最大(再)膨張温度の測定]

測定装置として、DMA (DMA Q800型、TA instruments社製)を使用した。熱膨張性微小球（または熱膨張した微小球）0.5mgを直径6.0mm、深さ4.8mmのアルミカップに入れ、その上に直径5.6mm、厚み0.1mmのアルミ蓋をのせ試料を準備した。その試料に上から加圧子により0.01Nの力を加えた状態でサンプル高さ（ H_1 ）を測定した。加圧子により0.01Nの力を加えた状態で、20から300℃まで10℃/minの昇温速度で加熱し、加圧子の垂直方向における変位量を測定した。正方向への変位開始温度を（再）膨張開始温度とし、最大変位量（ H_2 ）を示したときの温度を最大（再）膨張温度とした。なお、最大（再）膨張温度における（再）膨張倍率（E）は以下に示す計算式により算出される。

【0094】

$E \text{ (%) } = H_2 / H_1 \times 100$

【0095】

[熱膨張性微小球（または熱膨張した微小球）のタイヤ内充填時の通常内圧走行性能評価]

タイヤ（タイヤサイズ；175/70R13、タイヤ内容積21L）とリム（リムサイズ；5J-13）の組立体の内部空間のうち80容量%を熱膨張性微小球（または熱膨張した微小球）で充填し、窒素によりタイヤ内圧をゲージ圧200kPaになるよう調整した。そのタイヤを乗用車に装着し60km/hの速度で30分間走行後の熱膨張性微小球（または熱膨張した微小球）の膨張あるいは収縮の有無を確認することにより評価した。膨張の有無の確認は、微小球の粒度分布を測定して行った。走行前後における平均粒子径の変動が+3%以内の場合は○、+3%を超える場合は×とした。収縮の有無の確認は、走行前後における平均粒子径の変動が-3%以内の場合は○、-3%を超える場合は×と評価した。

【0096】

[熱膨張性微小球（または熱膨張した微小球）のタイヤ内充填時の通常内圧高速走行性能評価]

上記通常内圧走行性能評価において、乗用車の速度を60km/hから高速150km/hに変更する以外は、通常内圧走行性能評価と同様に評価した。

【0097】

[熱膨張性微小球（または熱膨張した微小球）のタイヤ内充填時のタイヤ受傷時走行性能評価]

上記通常内圧走行性能評価において、乗用車の速度を60km/hから100km/hに変更する以外は、通常内圧走行性能評価と同様にして30分間走行させた。その後、そのタイヤに直径3mm及び長さ50mmの釘を接地面からタイヤ内部に向けて踏ませ、タイヤ内圧が大気圧になるのを確認した後に90km/hの速度で走行させた。走行可能距離が80km未満の場合は×、80～150kmの場合は○、150km以上の場合は○と評価した。

【0098】

〔実施例1〕

イオン交換水500gに、塩化ナトリウム150g、アジピン酸ジエタノールアミン縮合物3.0g、コロイダルシリカ20g（有効成分量：20%）および亜硝酸ナトリウム0.15gを加えた後、均一に混合してこれを水相とした。

【0099】

アクリロニトリル180g、メタクリロニトリル45g、メタクリル酸75g、トリメチロールプロパントリメタクリレート1.2g、アゾビスイソブチロニトリル2.0gおよびC₃F₇OCH₃150gを混合、攪拌、溶解し、これを油相とした。

【0100】

水相と油相を混合し、ホモミキサーで3,000rpmにて2分間予備混合し、10,000rpmにて2分間攪拌して懸濁液とした。これを反応器に移して窒素置換をしてから攪拌しつつ61℃で20時間重合した。重合後、重合生成物を濾過、乾燥した。得られた熱膨張性微小球は、平均粒子径25μm、変動係数CV24%、膨張開始温度143℃、最大膨張温度205℃であった。熱膨張性微小球に封入された発泡剤の内包率を測定したところ、31.8重量%であった。熱膨張性微小球に着火源を近づけたが燃焼することはなかった。

【0101】

得られた熱膨張性微小球を〔熱膨張した微小球の製造方法〕において説明した第1の製造方法を用いて加熱膨張させた。膨張条件については、原料供給量1.0kg/h、原料分散気体量0.05m³/min、熱風流量0.5m³/minに固定し、熱風温度を表1に示すように、それぞれ、300℃、350℃、400℃、450℃、500℃に固定して加熱膨張させ、膨張した微小球を製造した。得られた膨張した微小球（熱膨張性微小球）の物性をそれぞれ評価し、結果を表1に示した。

【0102】

【表1】

	熱風温度				
	300℃	350℃	400℃	450℃	500℃
サンプルNo.	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
平均粒子径(μm)	74.8	89.5	111	124	136
変動係数CV(%)	24	24	25	24	25
内包率(%)	31.5	31.5	31.2	30.9	31.0
内包保持率(%)	99.0	98.4	98.1	97.3	97.5
真比重(g/cc)	0.046	0.028	0.014	0.010	0.008
真比重0.79g/cc以上で ある微小球の含有率(重量%)	1.1	0.8	0.4	0.4	0.4
凝集微小球の含有率(重量%)	0	0	0	0	0
(再)膨張開始温度(℃)	131	132	131	132	133
最大(再)膨張温度(℃)	203	202	202	202	202
(再)膨張倍率(%)	240	211	160	120	101
タイヤ内充填時の 通常内圧走行性能評価	○	○	○	○	○
タイヤ内充填時の 通常内圧高速走行性能評価	○	○	○	○	○
タイヤ内充填時の タイヤ受傷時走行性能評価	◎	◎	○	○	○

【0103】

表1の結果から明らかなように、本実施例で得られた熱膨張性微小球を、タイヤとリム

の組立体に充填して用いた場合、通常内圧（高速）走行性能及びタイヤ受傷時の走行性能ともに良好な性能を示すことがわかる。

【0104】

【比較例1】

実施例1で得られた熱膨張性微小球を、高温恒温器（三洋電機社製）を使用して、表2に示すように、それぞれ、140℃、160℃、180℃、200℃、220℃の設定温度で1分間加熱することにより、膨張した微小球を製造した。得られた膨張した微小球（熱膨張性微小球）の物性をそれぞれ評価し、結果を表2に示した。

【0105】

【表2】

	設定温度				
	140℃	160℃	180℃	200℃	220℃
サンプルNo.	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10
平均粒子径(μm)	89.6	104	126	148	169
変動係数CV(%)	27	25	24	24	25
内包率(%)	31.5	31.2	31.1	30.3	29.9
内包保持率(%)	99.2	98.2	97.8	96.3	94.1
真比重(g/cc)	0.083	0.038	0.029	0.015	0.011
真比重0.79g/cc以上で ある微小球の含有率(重量%)	23.1	18.7	8.9	7.5	6.9
凝集微小球の含有率(重量%)	0.9	2.3	3.2	6.9	7.8
(再)膨張開始温度(℃)	178	179	178	179	178
最大(再)膨張温度(℃)	223	223	222	223	223
(再)膨張倍率(%)	209	167	142	134	120
タイヤ内充填時の 通常内圧走行性能評価	○	○	○	○	○
タイヤ内充填時の 通常内圧高速走行性能評価	×	×	×	×	×
タイヤ内充填時の タイヤ受傷時走行性能評価	○	○	○	×	×

【0106】

表2の結果から明らかなように本比較例で得られた熱膨張性微小球は、タイヤとリムの組立体に充填して用いた場合、とくに通常内圧走行性能においては良好な結果を示しているが、通常内圧高速走行性能においては悪く、真比重0.79g/cc以上の微小球の含有率が高いことに起因すると思われる。

【0107】

【比較例2】

実施例1において、 $C_3F_7OCH_3$ 150g（比重1.41）をノルマルベンタン65g（比重0.63）に変更した以外は実施例1と同様に重合を行った。得られた熱膨張性微小球の平均粒子径30μm、変動係数CVは33%、膨張開始温度155℃、最大膨張温度189℃であった。熱膨張性微小球に封入された発泡剤の内包率を測定したところ、16.6重量%であった。熱膨張性微小球に着火源を近づけたところ勢い良く燃焼したので、タイヤとリムの組立体に充填して行う走行性能評価をあきらめた。

得られた熱膨張性微小球を〔熱膨張した微小球の製造方法〕において説明した第1の製造方法を用いて加熱膨張させた。膨張条件については、原料供給量1.0kg/h、原料分散気体量0.05m³/min、熱風流量0.5m³/minに固定し、熱風温度を表3に示すように、それぞれ、300℃、350℃、400℃、450℃、500℃に固定して加熱膨張させ、膨張した微小球を製造した。得られた膨張した微小球（熱膨張性微小球）の物性を表2に示した。

球) の物性をそれぞれ評価し、結果を表3に示した。

【0108】

【表3】

	熱風温度				
	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
サンプルNo.	No. 11	No. 12	No. 13	No. 14	No. 15
平均粒子径(μm)	75.4	84.1	107	137	122
変動係数CV(%)	34	33	33	34	36
内包率(%)	14.7	13.3	12.9	11.2	8.9
内包保持率(%)	88.3	80.1	77.8	67.4	53.6
真比重(g/cc)	0.066	0.045	0.022	0.010	0.015
真比重0.79g/cc以上で ある微小球の含有率(重量%)	4.2	3.5	3.4	3.1	2.5
凝集微小球の含有率(重量%)	0	0.2	0.1	0.3	1.4
(再)膨張開始温度(℃)	133	132	132	133	無し
最大(再)膨張温度(℃)	188	187	188	186	無し
(再)膨張倍率(%)	180	148	121	101	無し

【0109】

【比較例3】

実施例1において、メタクリル酸75gを酢酸ビニル75gに変更した以外は実施例1と同様に重合を行った。得られた熱膨張性微小球の平均粒子径27μm、変動係数CVは25%、膨張開始温度95℃、最大膨張温度157℃であった。熱膨張性微小球に封入された発泡剤の内包率を測定したところ、30.9重量%であった。熱膨張性微小球に着火源を近づけたが燃焼することはなかった。

【0110】

上記で得られた熱膨張性微小球を、高温恒温器(三洋電機社製)を使用して、表4に示すように、それぞれ、110℃、130℃、150℃、170℃、190℃の設定温度で1分間加熱することにより、膨張した微小球を製造した。得られた膨張した微小球(熱膨張性微小球)の物性をそれぞれ評価し、結果を表4に示した。

【0111】

【表4】

	設定温度				
	110°C No. 16	130°C No. 17	150°C No. 18	170°C No. 19	190°C No. 20
サンプルNo.	No. 16	No. 17	No. 18	No. 19	No. 20
平均粒子径(μm)	80.1	93.2	119	133	154
変動係数CV(%)	25	24	25	26	25
内包率(%)	29.5	29.3	28.8	28.8	28.6
内包保持率(%)	95.4	94.7	93.3	93.1	92.6
真比重(g/cc)	0.048	0.032	0.016	0.011	0.007
真比重0.79g/cc以上で ある微小球の含有率(重量%)	13.4	9.9	8.3	7.9	6.1
凝集微小球の含有率(重量%)	5.3	5.9	6.1	6.8	8.1
(再)膨張開始温度(℃)	83	83	82	無し	無し
最大(再)膨張温度(℃)	145	146	146	無し	無し
(再)膨張倍率(%)	197	138	106	無し	無し
タイヤ内充填時の 通常内圧走行性能評価	×	×	×	×	×
タイヤ内充填時の 通常内圧高速走行性能評価	×	×	×	×	×
タイヤ内充填時の タイヤ受傷時走行性能評価	○	×	×	×	×

【0112】

表4の結果から明らかなように、本比較例で得られた熱膨張性微小球は、タイヤとリムの組立体に充填して用いた場合、タイヤ受傷時走行性能を示すものもあるが、通常内圧走行性能、通常内圧高速走行性能が悪いことがわかる。これは走行中にタイヤ内の熱膨張性微小球が(再)膨張開始温度に達することに起因すると思われる。

【0113】

〔比較例4〕

実施例1において、アクリロニトリル235g、メタクリロニトリル60g、メタクリル酸メチル5.0g、エチレングリコールジメタクリレート1.2g、アゾビスイソブチル酸ニトリル2.0gおよびC₃H₆OCH₃150gを油相とした以外は実施例1と同様に行った。得られた熱膨張性微小球は、平均粒子径42μm、変動係数CV26%、膨張開始温度140℃、最大膨張温度198℃であった。熱膨張性微小球に封入された発泡剤の内包率を測定したところ、32.9重量%であった。熱膨張性微小球に着火源を近づけたが燃焼することはなかった。

【0114】

得られた熱膨張性微小球を〔熱膨張した微小球の製造方法〕において説明した第1の製造方法を用いて加熱膨張させた。膨張条件については、原料供給量1.0kg/h、原料分散気体量0.05m³/min、熱風流量0.5m³/minに固定し、熱風温度を表5に示すように、それぞれ、250℃、300℃、350℃、400℃、450℃に固定して加熱膨張させ、膨張した微小球を製造した。得られた膨張した微小球(熱膨張性微小球)の物性をそれぞれ評価し、結果を表5に示した。

【0115】

【表5】

	熱風温度				
	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C
サンプルNo.	No. 21	No. 22	No. 23	No. 24	No. 25
平均粒子径 (μm)	108	122	139	166	183
変動係数CV (%)	25	26	25	25	27
内包率 (%)	32.0	31.5	31.7	31.3	31.1
内包保持率 (%)	97.2	95.8	96.3	95.3	94.4
真比重 (g/cc)	0.072	0.051	0.034	0.020	0.014
真比重0.79g/cc以上で ある微小球の含有率 (重量%)	1.2	0.8	0.6	0.4	0.2
凝集微小球の含有率 (重量%)	0	0	0	0	0
(再)膨張開始温度 (°C)	96	96	95	95	96
最大(再)膨張温度 (°C)	197	197	198	197	196
(再)膨張倍率 (%)	240	218	202	147	113
タイヤ内充填時の 通常内圧走行性能評価	○	○	○	○	○
タイヤ内充填時の 通常内圧高速走行性能評価	×	×	×	×	×
タイヤ内充填時の タイヤ受傷時走行性能評価	◎	◎	○	○	○

【0116】

表5の結果から明らかなように、本比較例で得られた熱膨張性微小球は、タイヤとリムの組立体に充填して用いた場合、特に通常内圧走行性能、タイヤ受傷時走行性能において良好な性能を示す。

N.O. 21～25は、実施例であることもある。

【0117】

〔比較例5〕

比較例4において、メタクリル酸メチル5.0gをメタクリル酸5.0gとした以外は実施例1と同様に行った。得られた熱膨張性微小球は、平均粒子径40 μm 、変動係数CV 26%、膨張開始温度143°C、最大膨張温度199°Cであった。熱膨張性微小球に封入された発泡剤の内包率を測定したところ、31.8重量%であった。熱膨張性微小球に着火源を近づけたが燃焼することはなかった。

【0118】

高温恒温器（三洋電機社製）を使用して、表6に示すように、それぞれ、120°C、140°C、160°C、180°C、200°Cの設定温度で1分間加熱することにより、膨張した微小球を製造した。得られた膨張した微小球（熱膨張性微小球）の物性をそれぞれ評価し、結果を表6に示した。

【0119】

【表6】

	設定温度				
	120°C No. 26	140°C No. 27	160°C No. 28	180°C No. 29	200°C No. 30
サンプルNo.					
平均粒子径(μm)	98.9	124	144	167	189
変動係数CV(%)	2.6	2.6	2.7	2.7	2.6
内包率(%)	29.6	29.5	29.3	28.7	28.7
内包保持率(%)	93.1	92.9	92.1	90.4	90.2
真比重(g/cc)	0.086	0.044	0.028	0.018	0.013
真比重0.79g/cc以上で ある微小球の含有率(重量%)	8.9	7.3	6.3	5.9	5.1
凝集微小球の含有率(重量%)	0	0.3	2.3	3.1	5.1
(再)膨張開始温度(℃)	98	98	99	98	97
最大(再)膨張温度(℃)	199	199	201	199	197
(再)膨張倍率(%)	232	206	198	138	107
タイヤ内充填時の 通常内圧走行性能評価	○	○	○	○	○
タイヤ内充填時の 通常内圧高速走行性能評価	×	×	×	×	×
タイヤ内充填時の タイヤ受傷時走行性能評価	◎	◎	○	○	○

【0120】

表6の結果から明らかなように、本比較例で得られた熱膨張性微小球は、タイヤとリムの組立体に充填して用いた場合、通常内圧走行性能、タイヤ受傷時走行性能において良好な性能を示すが、通常内圧高速走行性能は悪いことがわかる。

【0121】

〔実施例2〕

実施例1で得られた熱膨張性微小球500gとステアリン酸マグネシウム100gとをスупーパーミキサー(株式会社カワタ製)を用いて30分間混合し、その外殻表面にステアリン酸マグネシウムの付着した熱膨張性微小球を製造した。このようにして得られた熱膨張性微小球について、平均粒子径が24.9μmであり、変動係数CVが25%であった。熱膨張性微小球に封入された発泡剤の内包率を測定したところ、30.4重量%であった。

この熱膨張性微小球を〔熱膨張した微小球の製造方法〕において説明した第1の製造方法を用いて加熱膨張させた。膨張条件については、原料供給量1.0kg/h、原料分散気体量0.05m³/min、熱風流量0.5m³/minに固定し、熱風温度を表6に示すように、それぞれ、300°C、350°C、400°C、450°C、500°Cに固定して加熱膨張させ、膨張した微小球を製造した。得られた膨張した微小球(熱膨張性微小球)の物性をそれぞれ評価し、結果を表6に示した。

【0122】

【表6】

	熱風温度				
	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
サンプルNo.	No. 31	No. 32	No. 33	No. 34	No. 35
平均粒子径 (μm)	72.1	87.4	107	118	131
変動係数CV (%)	24	24	25	24	25
内包率 (%)	29.7	29.4	29.4	29.0	29.1
内包保持率 (%)	97.8	96.6	96.6	95.4	95.7
真比重 (g/cc)	0.047	0.029	0.016	0.011	0.009
真比重0.79 g/cc以上である微小球の含有率 (重量%)	1.2	1.1	0.8	0.6	0.5
凝集微小球の含有率 (重量%)	0	0	0	0	0
(再)膨張開始温度 (°C)	130	133	132	131	133
最大(再)膨張温度 (°C)	202	203	202	201	202
(再)膨張倍率 (%)	238	222	156	116	103
タイヤ内充填時の通常内圧走行性能評価	○	○	○	○	○
タイヤ内充填時の通常内圧高速走行性能評価	○	○	○	○	○
タイヤ内充填時のタイヤ受傷時走行性能評価	◎	◎	◎	◎	○

【0123】

表6の結果から明らかなように本実施例で得られた熱膨張性微小球は、タイヤとリムの組立体に充填して用いた場合、通常内圧(高速)走行性能及びタイヤ受傷時の走行性能とともに良好な性能を示すことがわかる。実施例1に対して熱融着防止剤の効果により特にタイヤ受傷時の走行性能が向上していることが確認される。

【0124】

〔実施例3〕

実施例1で得られた熱膨張性微小球500gとカーボンブラック100gとをスーパーミキサー(株式会社カワタ製)を用いて30分間混合し、外殻表面にカーボンブラックの付着した熱膨張性微小球を製造した。このようにして得られた熱膨張性微小球について、平均粒子径が24.7 μm であり、変動係数CVが26%であった。熱膨張性微小球に封入された発泡剤の内包率を測定したところ、30.8重量%であった。

この熱膨張性微小球を〔熱膨張した微小球の製造方法〕において説明した第1の製造方法を用いて加熱膨張させた。膨張条件については、原料供給量1.0kg/h、原料分散気体量0.05 m^3/min 、熱風流量0.5 m^3/min に固定し、熱風温度を表7に示すように、それぞれ、300°C、350°C、400°C、450°C、500°Cに固定して加熱膨張させ、膨張した微小球を製造した。得られた膨張した微小球(熱膨張性微小球)の物性をそれぞれ評価し、結果を表7に示した。

【0125】

【表7】

	熱風温度				
	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
サンプルNo.	No. 36	No. 37	No. 38	No. 39	No. 40
平均粒子径 (μm)	73.1	88.6	109	121	134
変動係数 CV (%)	25	25	26	26	25
内包率 (%)	30.1	30.0	29.5	29.6	29.2
内包保持率 (%)	97.8	97.4	95.9	96.2	94.7
真比重 (g/cc)	0.048	0.032	0.015	0.012	0.007
真比重 0.79 g/cc 以上で ある微小球の含有率 (重量%)	1.3	1.0	0.9	0.5	0.6
凝集微小球の含有率 (重量%)	0	0	0	0	0
(再)膨張開始温度 (°C)	130	133	132	131	133
最大(再)膨張温度 (°C)	202	203	202	201	202
(再)膨張倍率 (%)	239	225	163	118	101
タイヤ内充填時の 通常内圧走行性能評価	○	○	○	○	○
タイヤ内充填時の 通常内圧高速走行性能評価	○	○	○	○	○
タイヤ内充填時の タイヤ受傷時走行性能評価	◎	◎	◎	◎	○

【0126】

表7の結果から明らかなように本実施例で得られた熱膨張性微小球は、タイヤとリムの組立体に充填して用いた場合、通常内圧(高速)走行性能及びタイヤ受傷時の走行性能とともに良好な性能を示すことがわかる。実施例1に対して熱融着防止剤の効果により特にタイヤ受傷時の走行性能が向上していることが確認される。

【0127】

【実施例4】

実施例1において、アクリロニトリル120g、メタクリロニトリル30g、メタクリル酸150g、トリメチロールプロパントリメタクリレート1.2g、アゾビスイソブチル酸2.0gおよびC₂HF₄O C₂H₂F₃150gを油相とした以外は実施例1と同様に行った。得られた熱膨張性微小球は、平均粒子径29 μm 、変動係数CV23%、膨張開始温度183°C、最大膨張温度230°Cであった。熱膨張性微小球に封入された発泡剤の内包率を測定したところ、32.5重量%であった。熱膨張性微小球に着火源を近づけたが燃焼することはなかった。

【0128】

得られた熱膨張性微小球を【熱膨張した微小球の製造方法】において説明した第2の製造方法を用いて加熱膨張させた。膨張条件については、原料供給量1.0kg/h、原料分散気体量0.05m³/min、熱風流量0.5m³/minに固定し、熱風温度を表8に示すように、それぞれ、400°C、450°C、500°C、550°C、600°Cに固定して加熱膨張させ、膨張した微小球を製造した。得られた膨張した微小球(熱膨張性微小球)の物性をそれぞれ評価し、結果を表8に示した。

【0129】

【表8】

	熱固温度				
	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
サンプルNo.	No. 41	No. 42	No. 43	No. 44	No. 45
平均粒子径 (μm)	78.9	95.1	107	120	137
変動係数CV (%)	24	23	23	24	23
内包率 (%)	32.1	32.0	32.0	32.0	31.9
内包保持率 (%)	98.9	98.5	98.5	98.5	98.2
真比重 (g/cc)	0.063	0.036	0.025	0.018	0.012
真比重0.79 g/cc以上で ある微小球の含有率 (重量%)	1.9	1.3	0.9	0.6	0.3
凝聚微小球の含有率 (重量%)	0	0	0	0	0
(再)膨張開始温度 (°C)	175	173	174	174	176
最大(再)膨張温度 (°C)	227	227	228	229	227
(再)膨張倍率 (%)	238	207	163	132	104
タイヤ内充填時の 通常内圧走行性能評価	○	○	○	○	○
タイヤ内充填時の 通常内圧高速走行性能評価	○	○	○	○	○
タイヤ内充填時の タイヤ受傷時走行性能評価	◎	◎	○	○	○

【0130】

表8の結果から明らかなように本実施例で得られた熱膨張性微小球は、タイヤとリムの組立体に充填して用いた場合、通常内圧(高速)走行性能及びタイヤ受傷時の走行性能とともに良好な性能を示すことがわかる。

【0131】

[実施例5]

実施例1において、アクリロニトリル72g、メタクリロニトリル18g、メタクリル酸210g、トリメチロールプロパントリメタクリレート1.2g、アゾビスイソブチロニトリル2.0gおよびC₄F₉OCH₃150gを油相とした以外は実施例1と同様に行った。得られた熱膨張性微小球は、平均粒子径36 μm 、変動係数CV 23%、膨張開始温度188°C、最大膨張温度232°Cであった。熱膨張性微小球に封入された発泡剤の内包率を測定したところ、32.7重量%であった。熱膨張性微小球に着火源を近づけたが燃焼することはなかった。

【0132】

得られた熱膨張性微小球を〔熱膨張した微小球の製造方法〕において説明した第2の製造方法を用いて加熱膨張させた。膨張条件については、原料供給量1.0kg/h、原料分散気体量0.05m³/min、熱風流量0.5m³/minに固定し、熱風温度を表9に示すように、それぞれ、400°C、450°C、500°C、550°C、600°Cに固定して加熱膨張させ、膨張した微小球を製造した。得られた膨張した微小球(熱膨張性微小球)の物性をそれぞれ評価し、結果を表9に示した。

【0133】

【表9】

	熱風温度				
	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
サンプルNo.	No. 46	No. 47	No. 48	No. 49	No. 50
平均粒子径(μm)	89.6	104	126	148	169
変動係数CV(%)	23	22	23	23	23
内包率(%)	31.6	31.8	31.7	31.1	30.5
内包保持率(%)	96.6	97.2	96.8	95.2	93.3
真比重(g/cc)	0.079	0.032	0.024	0.017	0.012
真比重0.79g/cc以上で ある微小球の含有率(重量%)	2.1	1.3	0.4	0.7	0.4
凝集微小球の含有率(重量%)	0	0	0	0	0
(再)膨張開始温度(℃)	178	179	178	179	180
最大(再)膨張温度(℃)	223	223	222	223	225
(再)膨張倍率(%)	236	218	164	104	101
タイヤ内充填時の 通常内圧走行性能評価	○	○	○	○	○
タイヤ内充填時の 通常内圧高速走行性能評価	○	○	○	○	○
タイヤ内充填時の タイヤ受傷時走行性能評価	◎	◎	◎	○	○

【0134】

表9の結果から明らかなように本実施例で得られた熱膨張性微小球は、タイヤとリムの組立体に充填して用いた場合、通常内圧(高速)走行性能及びタイヤ受傷時の走行性能ともに良好な性能を示すことがわかる。

【0135】

[比較例6]

実施例1において、アクリロニトリル24g、メタクリロニトリル6.0g、メタクリル酸270g、トリメチロールプロパントリメタクリレート1.2g、アゾビスイソブチロニトリル2.0gおよびC₄F₉OCH₃150gを油相とした以外は実施例1と同様に行つた。得られた熱膨張性微小球は、平均粒子径31μm、変動係数CV26%ではあったが、膨張性能は確認されなかった。

【発明の効果】

【0136】

本発明の熱膨張性微小球は、タイヤ受傷後のタイヤ内圧低下時に良好なタイヤ受傷部封止機能、タイヤ内圧付与機能を発揮できる熱膨張性微小球Aおよび熱膨張した微小球の原形となる。本発明の熱膨張性微小球は、通常内圧走行性能評価のみならず、通常内圧高速走行性能評価においても、良好な評価結果が得られる。

【0137】

本発明の熱膨張した微小球の製造方法は、膨張前後における粒度分布の変動係数の変化が小さく、得られた熱膨張した微小球に含まれる凝集微小球の生成ができるだけ抑制されており、原料やわずかに膨張した微小球の含有率は極めて小さい。また、この方法においては、膨張条件を容易に制御することによって、ほぼ完全に熱膨張した微小球を製造できるし、所望の再膨張できる余力を有する熱膨張した微小球も製造できる。

【0138】

本発明の熱膨張した微小球は、熱膨張によって製造される前後での粒度分布の変動係数の変化が小さく、凝集微小球の含有率および真比重の大きな微小球の含有率が極めて小さい。この熱膨張した微小球は、タイヤとリムの組立体内部に充填した場合、タイヤ受傷後

のタイヤ内圧低下時に良好なタイヤ受傷部封止機能、タイヤ内圧付与機能を発揮できる。本発明の熱膨張した微小球では、通常内圧走行性能評価において、良好な評価結果が得られる。さらに、通常内圧高速走行性能評価においても良好な評価結果が得られると好ましい。

【0139】

本発明の熱膨張性微小球Aは、凝集微小球の含有率および真比重の大きな微小球の含有率が極めて小さい。この熱膨張性微小球Aは、タイヤとリムの組立体内部に充填した場合、比較的高い温度で膨張することができ、タイヤ受傷後のタイヤ内圧低下時に良好なタイヤ受傷部封止機能、タイヤ内圧付与機能を発揮できる。本発明の熱膨張性微小球Aでは、通常内圧走行性能評価において、良好な評価結果が得られる。さらに、通常内圧高速走行性能評価においても良好な評価結果が得られると好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0140】

【図1】本発明で用いる製造装置の発泡工程部の概略図である。

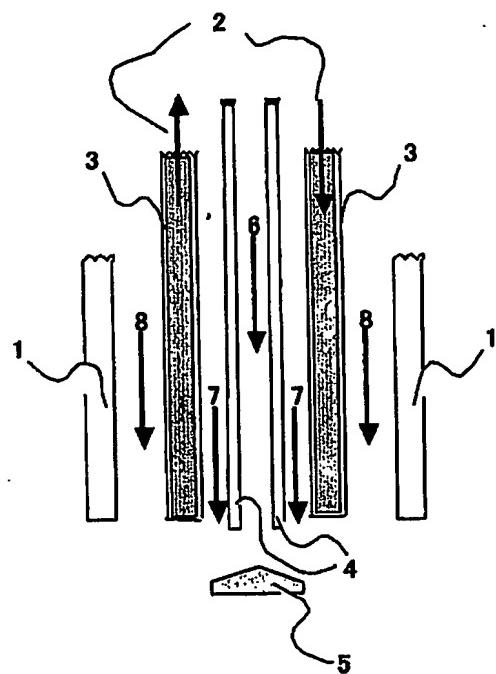
【図2】本発明で用いる別の製造装置の発泡工程部の概略図である。

【符号の説明】

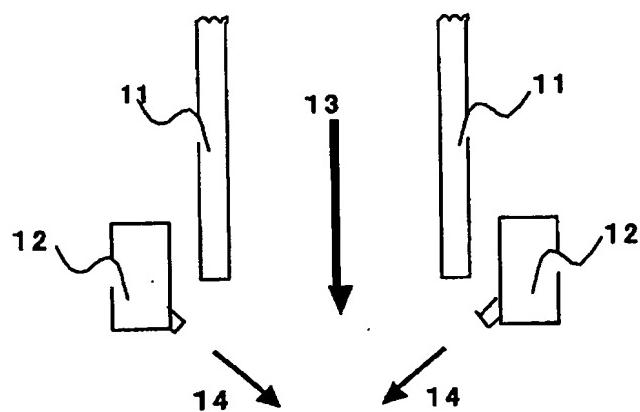
【0141】

- 1 热風ノズル
- 2 冷媒流
- 3 過熱防止筒
- 4 分散ノズル
- 5 衝突板
- 6 热膨張性微小球を含む気体流体
- 7 不活性ガス流
- 8 热風流
- 1 1 热風ノズル
- 1 2 分散ノズル
- 1 3 热風流
- 1 4 热膨張性微小球を含む気体流体

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書**【要約】**

【課題】 タイヤとリムの組み立て体の空洞部分に充填されて、タイヤ受傷時に優れた受傷部封止機能およびタイヤ内圧付与機能を発揮できる熱膨張性微小球および熱膨張した微小球、その熱膨張した微小球の製造方法、その熱膨張した微小球の原料である熱膨張性微小球を提供する。

【解決手段】 热膨張性微小球は、热可塑性樹脂からなる外殻と、それに内包される発泡剤とから構成される熱膨張性微小球であって、前記発泡剤が特定の含弗素化合物を含み、前記熱可塑性樹脂が特定の単量体を必須成分として含む単量体混合物を重合して得られる。熱膨張した微小球の製造方法は、熱膨張性微小球を含む気体流体を、出口に分散ノズルを備えた気体導入管に流し、前記分散ノズルから噴射させる工程と、前記気体流体を衝突板に衝突させ、熱膨張性微小球を前記熱風気流中に分散させる工程と、分散した熱膨張性微小球を前記熱風気流中で膨張させる工程とを含む。

【選択図】 図1

特願 2004-274187

出願人履歴情報

識別番号 [000188951]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号

氏名 松本油脂製薬株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/016940

International filing date: 15 November 2004 (15.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-274187
Filing date: 24 August 2004 (24.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse